



# MARINE AMMONIA PRODUCTION EQUIPMENT FOR EXHAUST GAS DENITRIFICATION

<b>Bibliographic data</b>	Description	Claims	<u>Mosaics</u>	<u>Original document</u>	<u>INPADOC legal status</u>	—
Publication number:	JP11292531					
Publication date:	1999-10-26					
Inventor:	MOCHIDA NORIAKI; SHINYA KIYOSHI; MAEDA AKIHIRO; OTA HARUTAKA; KUMADA NOBURO					
Applicant:	NKK SOGO SEKKEI KK					
Classification:						
- international:	<b><i>B01D53/04; B01J23/46; C01C1/04; B01D53/04; B01J23/46; C01C1/00; (IPC1-7): C01C1/04; B01D53/04; B01J23/46</i></b>					
- European:						
Application number:	JP19980105924 19980416					
Priority number(s):	JP19980105924 19980416					

[View INPADOC patent family](#)

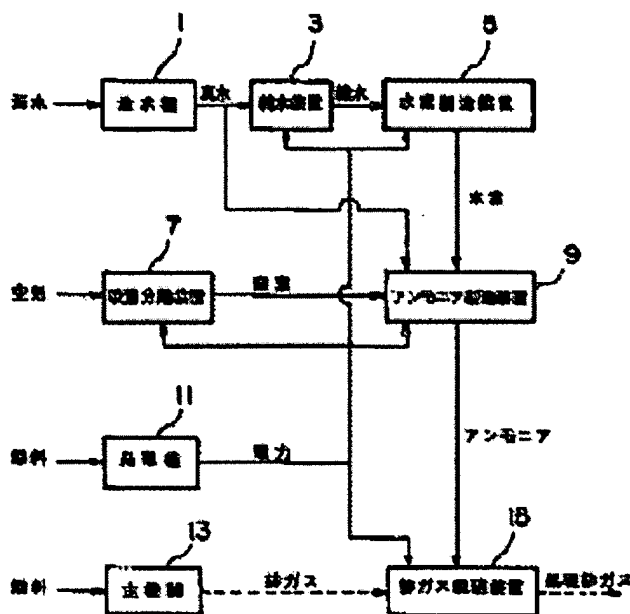
[View list of citing documents](#)

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP11292531**

AP

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the equipment which requires no raw material supply from the outside of a ship, therefore is self-sufficient within the ship and also has a small size such that it is capable of being mounted on a ship. SOLUTION: The ammonia production process using this equipment 9 comprises: producing hydrogen with a hydrogen production device 5 for producing hydrogen by subjecting pure water to electrolysis using a solid high polymer electrolyte membrane process; producing nitrogen with an adsorption/separation device 7 for separating nitrogen from air; and producing ammonia with the equipment 9 while using thus produced hydrogen and nitrogen as raw materials and also using a ruthenium catalyst.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-292531

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 1 C 1/04		C 0 1 C 1/04	E
B 0 1 D 53/04		B 0 1 D 53/04	B
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 M

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

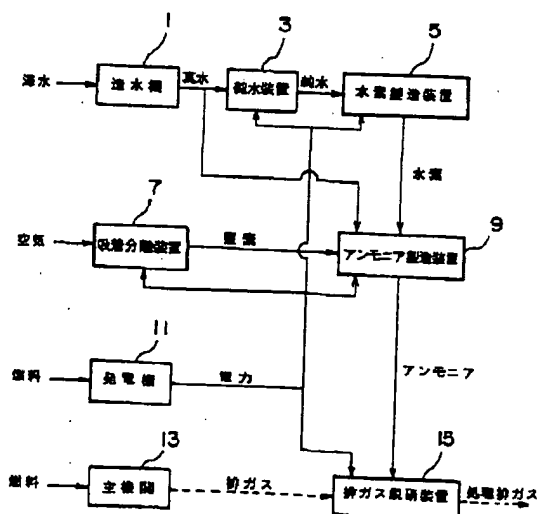
(21) 出願番号	特願平10-105924	(71) 出願人	591079188 エヌケーケー総合設計株式会社 神奈川県横浜市鶴見区弁天町3番地
(22) 出願日	平成10年(1998)4月16日	(72) 発明者	持田 典秋 神奈川県横浜市鶴見区弁天町3番地 エヌ ケーケー総合設計株式会社内
		(72) 発明者	新屋 源 神奈川県横浜市鶴見区弁天町3番地 エヌ ケーケー総合設計株式会社内
		(72) 発明者	前田 彰寛 神奈川県横浜市鶴見区弁天町3番地 エヌ ケーケー総合設計株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 佐々木 宗治 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス脱硝用の船用アンモニア製造装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 船外から原料を供給する必要がなく船内で自給自足でき、しかも小型で船に搭載することのできる排ガス脱硝用の船用アンモニア製造装置を得る。

【解決手段】 固体高分子電解質膜法により純水を電気分解して水素を製造する水素製造装置5と、空気から窒素を分離して窒素を製造する吸着分離装置7と、該吸着分離装置で製造された窒素と前記水素製造装置で製造された水素とを原料ガスとしてアンモニアを製造するルテニウム触媒を用いた排ガス脱硝用の船用アンモニア製造装置9。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 船舶の推進用ディーゼル機関及びボイラからの排ガスに含まれる窒素酸化物を還元脱硝するために用いるアンモニアを、その製造に必要な水素及び窒素を船内で自給自足して合成することを特徴とする排ガス脱硝用の船用アンモニア製造装置。

【請求項2】 固体高分子電解質膜法により純水を電気分解して水素を製造する水素製造装置と、空気から窒素を分離して窒素を製造する吸着分離装置と、該吸着分離装置で製造された窒素と前記水素製造装置で製造された水素とを原料ガスとしてアンモニアを製造するルテニウム触媒を用いたアンモニア製造装置とを備えたことを特徴とする排ガス脱硝用の船用アンモニア製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は船舶の排気ガスから窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を除去する排ガス脱硝設備に関し、特に排ガス脱硝設備に用いるアンモニアを製造する船用アンモニア製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】船舶からの $\text{NO}_x$ の排出量は、地球上の全排出量の約7%を占めていると言われており、船舶過密海域ではさらにその比率が高く切実な環境問題となってきた。船舶から排出される $\text{NO}_x$ 量は、エンジン自体の燃焼制御等の対策である程度低減することは可能である。しかし、「船舶からの大気汚染の防止に関する条約」(MARPOL)で規定されているとおり、地球環境保護の観点からその排出規制は今後益々厳しくなり、エンジン自体の対策だけでは対処できず、船舶の排ガスから $\text{NO}_x$ を除去することが必要となると考えられる。

【0003】したがって、船舶から排出される $\text{NO}_x$ 量が全排出量の10%に満たないことに甘んじて削減努力を怠ると、世界の海を自由に航行できる権利に制約が及ばないとも限らない。このようなことから、地球環境を維持し健全な海運業の発展を図るために、低コストの船用脱硝方式の開発が望まれている。

【0004】排気ガスの $\text{NO}_x$ を低減する方法としては、アンモニアを還元剤として、排ガス中の $\text{NO}_x$ を触媒により選択的に還元し、無害な窒素と水蒸気に分解する選択接触還元法SCR(Selective Catalytic Reduction)が知られており、この方法は、脱硝効率が高く、陸上の発電、ごみ焼却プラント等の排ガス脱硝方式として広く用いられている。

【0005】そして、このSCR法による脱硝装置を船舶に搭載した場合の技術的課題と経済性の検討に関する論文が「船舶用脱硝装置の試設計および解析」(日本船用機関学会誌 第29巻 第3号(1994-3))に掲載されている。図5は上記論文に掲載されたSCR法による脱硝装置を船舶に搭載した場合のアンモニア供給装置等の

系統図である。この例では、還元剤として液体アンモニアを用いているが、アンモニアは爆発などの危険性があることから、アンモニア供給室を設けて機関室とは別区画としている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のSCR法による脱硝装置を船用に採用することは、装置自体については既に技術的に確立しており、船舶用として小型化する問題を残しているが、現有技術で容易に解決できる。しかし、還元剤として使用する液体アンモニアは船舶においては運送・貯蔵・常用上で危険物の取り扱いを受け、一航海に必要な量を船内に貯蔵するだけでも危険物運送及び貯蔵規則の法的規制を受け、特別な貯蔵施設を必要とするという問題がある。なお、アンモニアを、法的規制外の10重量%以下の水溶液にして運送・貯蔵する方法もあるが、量が膨大となる。

【0007】また、液体アンモニアを利用するにはタンクローリーで製造工場あるいは貯蔵基地から船舶に輸送する必要があるが、この輸送能力についても現状では問題がある。この点を具体例を挙げて説明する。大型外航コンテナ船が一航海に必要なアンモニア量を仮に120tとし、タンクローリーの積載量を7.5tとすると、コンテナ船1隻当りのタンクローリー必要台数は16台となる。一方、我が国の港湾数は、重要港湾が130港、地方港が901港であり、また我が国で稼働している液化アンモニアのタンクローリー数は170台程度である。しかも、我が国のアンモニア製造工場のある場所は限られている。

【0008】このような現状からすれば、コンテナ荷役時間、アンモニア輸送距離、アンモニアの船内タンクへの移送時間を考慮すると、数台のピストン輸送では賄いきれないと考えられる。また、大型タンカーなど沖合いで停泊する船舶に対しては、港から船舶までのアンモニアの供給方法をどうするかという問題もある。以上のようなことを考えると、事実上アンモニアをタンクローリーで船舶に供給することは極めて困難であると言わざるを得ない。

【0009】また、陸上から供給するアンモニアは、工業原料として製造されているので純度が高く、価格は重油の数倍に及んで運航採算が非常に厳しくなる。

【0010】そこで、外部からのアンモニアの供給を不要とするために船舶内でアンモニアを製造することが考えられる。ところで、従来のアンモニア製造は、19世紀にドイツBASF社でHarber-Bosch法により、工業化され、幾多の改良が加えられた方法で、これは炭化水素をスチームリフォーミングまたは部分酸化し、空気を加えて2次改質し、さらに水性反応、メタネーション、脱硫、脱炭酸をおこなった後、鉄系の触媒の存在下で15-30MPaG、500℃前後で水素と窒素をアンモニアに合成する。アンモニアの転化効率は9-18%であ

るので、生成したアンモニアを分離したあと合成出口ガスはアンモニア合成塔に戻される。製品のアンモニアは液体アンモニアとして得られ、貯蔵、輸送される。

【0011】上記のようなアンモニア製造装置では、ナフサあるいは天然ガスを原料としているので、これを船に運ばなければならず輸送のみならず危険物のため船内貯蔵の問題がある。また、上記のような製造方法では、設備が極めて大型化して船に搭載することは困難である。また、高温、高圧力のため、危険であるという問題もある。

【0012】本発明はかかる課題を解決するためになされたものであり、船外から原料を供給する必要がなく、しかも小型で船に搭載することのできる排ガス脱硝用の船用アンモニア製造装置を得ることを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係る排ガス脱硝用の船用アンモニア製造装置は、船舶の推進用ディーゼル機関及びボイラからの排ガスに含まれる窒素酸化物を還元脱硝するために用いるアンモニアを、その製造に必要な水素及び窒素を船内で自給自足して合成すること

【0014】また、固体高分子電解質膜法により純水を電気分解して水素を製造する水素製造装置と、空気から窒素を分離して窒素を製造する吸着分離装置と、該吸着分離装置で製造された窒素と前記水素製造装置で製造された水素とを原料ガスとしてアンモニアを製造するルテニウム触媒を用いたアンモニア製造装置とを備えたものである。

【0015】

【発明の実施の形態】具体的な実施の形態を説明する前に、本発明の基本的な考え方を説明する。従来のアンモニア製造装置は大ざっぱに言えば、質の悪い原料から高品質のアンモニアを製造するという考えを基本としている。そのため、アンモニア製造装置の負荷が大きくなり、設備が大型化していた。そこで、本発明においては、質の高い原料（ $H_2$  と  $N_2$ ）を使用して、製品アンモニアの純度は特に規定せず、SCR排ガス脱硝用として使える程度のアンモニア（ただし、有害物やSCR用触媒の触媒毒になる物質を含まない。）を製造することによってアンモニア製造装置の負荷を小さくし、装置の小型化を図るという発想に基づき、船舶にも搭載可能なアンモニア製造装置を実現するものである。以下、具体的な実施の形態を説明する。

【0016】図1は本発明の一実施の形態のブロック図であり、まず図1に基づいて本実施の形態の主な構成装置を説明する。1は海水から真水を製造する造水機であり、通常船舶に装備されているものである。3は造水機1で製造した真水を純水にする純水装置、5は純水から水素を製造する水素製造装置であり、詳細は後述する。

7は空気を原料としてPSA法により窒素を製造する吸

着分離装置、9は水素製造装置5で製造された水素と吸着分離装置7で製造された窒素を原料ガスとしてアンモニアを製造するアンモニア製造装置であり、詳細は後述する。

【0017】11は発電機、13は排ガス処理の対象となる主機関、15はアンモニア製造装置9で製造されたアンモニアを還元剤として主機関13の排ガスを処理するSCR方式の排ガス脱硝装置である。

【0018】図2は水素製造装置5のブロック図である。以下、図2に基づいて水素製造装置5について説明する。水素製造装置5は、電解質としてイオン交換膜を用いることにより、純水を直接電気分解する固体高分子電解質膜法によるものである。図2に示すように、本装置は固体高分子電解質膜を用いた水電解槽21とその付帯設備から構成される。水電解槽21は下部から純水を供給すると、電解槽内部で水の電気分解により、水素と酸素が発生する。発生した高純度の水素は、水素ドライヤーで脱湿されアンモニア製造装置15に供給される。発生した酸素も高純度であり、用途があれば有効に利用できる。この水素製造装置5は電力と水だけから高純度の水素と酸素が得られ、他に有害な廃棄物を一切出さない。

【0019】図3はアンモニア製造装置9のブロック図の一例である。以下図3に基づいてアンモニア製造装置9について説明する。図3において、41は混合器、43は加熱器、45は反応器、47は反応ガス冷却器、49はアンモニア分離器であり水タンク49a、49bから構成されている。51は脱湿器、53は循環ガス昇圧機である。

【0020】上記のように構成されたアンモニア製造装置9においては、水素と窒素が混合器41で混合され、混合ガスは加熱器43で加熱されて反応器45に供給される。反応器45では高効率のルテニウム触媒を用いて反応が行われる。触媒が高効率であることを受けて、運転条件を大幅に緩和し（最終目標としては、1MPa G、300℃）、装置の小型化が実現できるのである。

【0021】反応器45で製造されたアンモニアガス、及び未反応の水素ガス及び窒素ガスは反応ガス冷却器47で冷却されてアンモニア分離器49に供給される。アンモニア分離器49ではアンモニアがタンク内の水に吸収され、吸収されない未反応ガス（水素ガス及び窒素ガス）は脱湿器51で脱湿され、循環ガス昇圧機53で昇圧されて再び混合器41に供給される。

【0022】アンモニア分離器49で分離されたアンモニアは水溶液のままあるいはアンモニアとして加熱分離して排ガス脱硝装置に供給され、還元剤として利用される。アンモニアの分離回収方法には、上述の吸収法のほか、吸着法、膜法などがある。

【0023】以上各機器について説明したが、次に、上記のように構成された本実施の形態全体の動作を再び図

1に基づいて説明する。まず、水素製造ラインについて説明すると、海水から造水機1によって真水を製造し、ここで製造された真水を純水装置3に供給する。純水装置3で製造された純水は水素製造装置5で高純度の水素と酸素に分解され、水素はアンモニア製造装置9に供給される。なお、水素製造装置5では多量の電力を消費することになるので、ここで水素製造に必要な電力と船舶搭載のディーゼル機関駆動発電機(DG)容量の関係について説明する。

【0024】図4はこの関係を示す棒グラフであり、船舶の運転状況別(通常航海時、出入港時、荷役時)に、船舶で必要とされる電力量と水素製造に必要な電力量の合計(各運転状況における上側の棒グラフ)とDGの稼働状況(各運転状況における下側の棒グラフ)の関係を示している。試算の例として、60BC(外航船)を対象とし、DGの設備容量は400KW3台(内、1台はスタンバイ)とする。また、NOx濃度を現状に対して約30%までに低減(脱硝率約70%)する場合について検討している。

【0025】通常航海時においては電力使用量は、船舶内電力使用量が約310KW、脱硝用電力使用量は約240KWであり、合計550KWである。この場合のDGの稼働状況は1台目がフル稼働、2台目が40%弱の稼働、3台目はスタンバイ状態にある。また、出入港時においては電力使用量は、船舶内電力使用量が約525KW、脱硝用電力使用量は約120KWであり、合計645KWである。この場合のDGの稼働状況は1台目がフル稼働、2台目が60%弱の稼働、3台目はスタンバイ状態にある。また、荷役時においては電力使用量は、船舶内電力使用量が約440KW、脱硝用電力使用量は約0KWであり、合計440KWである。この場合のDGの稼働状況は1台目がフル稼働、2台目が13%弱の稼働、3台目はスタンバイ状態にある。

【0026】以上のように、最も電力需要の大きい入港時でも2台目の発電機の負荷が定格の80%であることから、脱硝用として特別にDGを追加する必要はなく、現状の発電機で賄うことができる。

【0027】次に、再び図1に基づいて窒素製造ラインについて説明する。吸着分離装置7はPSA法と言われる方法で窒素を製造するものであり、空気を圧縮して吸着槽にて窒素以外のガスを吸着し高純度の窒素を製造す

る。製造された窒素はアンモニア製造装置9に供給する。アンモニア製造装置9には、水素製造装置5で製造された高純度の水素と、吸着分離装置7で製造された高純度の窒素とが供給され、上述した方式によりアンモニアの合成が行われる。

【0028】そして、アンモニア製造装置9で製造されたアンモニア水溶液が排ガス脱硝装置15に供給され、主機関13の排ガスの脱硝が行われるのである。

【0029】

【発明の効果】本発明は、以上説明したように構成されているので、以下に示すような効果を奏する。

【0030】固体高分子電解質膜法による水素製造装置と、空気から窒素を分離する吸着分離装置と、該吸着分離装置で製造された窒素と前記水素製造装置で製造された水素とを原料ガスとしてアンモニアを製造するルテニウム触媒を用いたアンモニア製造装置とを備えたことにより、プロセスが簡単で機器の数が少ない装置が実現でき、船舶に搭載が可能となる。また、造水器から得られる水と空気を原料としており、船外から原料を供給する必要がなく、さらに必要な量を連続的に製造するので特別な貯蔵・取扱いも必要とせず安全である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態のブロック図である。

【図2】 本発明の一実施の形態の水素製造装置のブロック図である。

【図3】 本発明の一実施の形態のアンモニア製造装置のブロック図である。

【図4】 本発明の一実施の形態の電力消費量を説明する説明図である。

【図5】 SCR法による脱硝装置を船舶に搭載した場合のアンモニア供給装置等の系統図である。

【符号の説明】

- 1 造水機
- 3 純水装置
- 5 水素製造装置
- 7 吸着分離装置
- 9 アンモニア製造装置
- 11 発電機
- 13 主機関
- 15 排ガス脱硝装置

海水 → 1 海水ポンプ → 3 沈降槽 → 5 水揚ポンプ → 9 アンモニア製造装置 → 15 排ガス回収装置 → 回収ガス → 3 沈降槽

空気 → 7 吸着分離装置 → 9 アンモニア製造装置

電力 → 11 発電機 → 9 アンモニア製造装置

13 主機関 → 3 沈降槽

9 アンモニア製造装置 → アンモニア

[illegible]

[illegible]

Figure 1: Comparison of activity durations between the Normal group and the Night group. The chart shows that the Night group has a longer duration for internal force work compared to the Normal group, while the Normal group has a longer duration for external force work. The 'Entrance time' for the Normal group is approximately 4.5 hours, and for the Night group, it is approximately 6.5 hours.



The diagram illustrates the ammonia production and reaction process. On the left, a truck labeled 'NH<sub>3</sub> タンクローリー' (Ammonia Tanker) is shown. The process begins with 'NH<sub>3</sub> ガス圧縮器' (NH<sub>3</sub> Gas Compressor) and '液化NH<sub>3</sub>タンク' (Liquefied NH<sub>3</sub> Tank). A 'ローディングアーム' (Loading Arm) is connected to a '液化NH<sub>3</sub>タンク車' (Liquefied NH<sub>3</sub> Tank Car). The liquid then moves to an 'アンモニア換熱室' (Ammonia Heat Exchanger) and is pumped to a '貯蔵槽' (Storage Tank). From there, it goes through a '加熱脱酸化槽' (Heating and Deacidification Tank) and a '脱水' (Dehydration) stage. The resulting 'NH<sub>3</sub> 混合器' (NH<sub>3</sub> Mixture) is then fed into the 'SCR 反応器' (SCR Reactor). The final output is 'NH<sub>3</sub> 混合器' (NH<sub>3</sub> Mixture) and 'SCR 反応器' (SCR Reactor). The diagram also shows '空気入口' (Air Inlet), '空気出口' (Air Outlet), and '排気' (Exhaust) points.

(72)発明者 太田 治孝  
神奈川県横浜市鶴見区井天町3番地 エヌ  
ケーケー総合設計株式会社内

(72)発明者 熊田 展郎  
神奈川県横浜市金沢区東朝比奈 1-57-14